



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

01830553.2

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN



Anmeldung Nr:
Application no.: 01830553.2
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 30.08.01
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

"Process for making rigid urethane-modified polyisocyanurate foams"

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08G18/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

"Procedimento per la preparazione di schiume rigide di poliisocianurato uretano-modificato"

Descrizione

5 La presente invenzione riguarda procedimenti per la preparazione di schiume rigide di poliisocianurato uretano-modificato, schiume così preparate e composizioni utili in detti procedimenti.

10 Schiume rigide di poliisocianurato uretano-modificato (PIR) sono preparate, in generale, facendo reagire un eccesso stechiometrico di poliisocianato con composti reattivi a isocianato (normalmente un poliolo) in presenza di un agente schiumogeno, tensioattivi e catalizzatori. Un utilizzo di queste schiume è un mezzo di isolamento termico, ad esempio, in edifici.

15 Schiume di poliisocianurato uretano-modificato presentano migliori caratteristiche di ritardo di fiamma rispetto a schiume di poliuretano in generale, dovute alla presenza del gruppo isocianurato.

 Schiume di PIR di indice superiore sono sempre più auspicabili per applicazioni nelle costruzioni a causa di norme antincendio più rigide e per la necessità di disporre di sistemi a basso fumo.

20 Tuttavia si è rivelato molto difficile ottenere una buona conversione di PIR a basse velocità di schiuma come nel caso di pannelli di laminazione spessi (20 cm) e di pannelli discontinui.

 Un altro svantaggio delle schiume di PIR, in generale, deriva dalla loro scarsa adesione ai materiali affacciati in pannelli per edifici.

25 È uno scopo della presente invenzione fornire sistemi di PIR che procurino ancora buona conversione di PIR a basse velocità ("string time" \pm 90 secondi).

30 La presente invenzione comprende un metodo per produrre schiume rigide di poliisocianurato uretano-modificato da poliisocianati e componenti polifunzionali che reagiscono all'isocianato in presenza di

agenti schiumogeni e in presenza di un catalizzatore di trimerizzazione e di un acido carbossilico funzionalizzato.

Una buona conversione di PIR può essere ottenuta in sistemi di laminazione su una gamma di spessori dei pannelli, usando la stessa
5 mescola madre di poliolo. La lenta velocità di reazione richiesta per pannelli di grosso spessore è ottenuta usando un acido carbossilico funzionalizzato unitamente a un catalizzatore di trimerizzazione.

Una buona conversione di PIR determina buone proprietà antincendio. Vengono nel contempo conservate resistenza alla
10 compressione e stabilità dimensionale della schiuma.

Acidi carbossilici funzionalizzati sono acidi carbossilici organici contenenti almeno un gruppo funzionale OH, SH, NH₂ o NHR, in cui R è un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico.

Acidi carbossilici funzionalizzati adatti per l'uso nella presente
15 invenzione hanno la formula generale $X_n - R' - (COOH)_m$ in cui X è OH, SH, NH₂ o NHR, R' è un gruppo di idrocarburo almeno bivalente, tipicamente un gruppo di idrocarburo alifatico lineare o ramificato almeno bivalente e/o un gruppo di idrocarburo aliciclico o aromatico almeno bivalente, n è un numero intero avente un valore di almeno 1 e
20 permette la sostituzione mono e polifunzionale sul gruppo di idrocarburo, m è un numero intero avente un valore di almeno 1 e permette la sostituzione mono e policarbossilica sul gruppo di idrocarburo.

Il "gruppo di idrocarburo almeno bivalente" può essere un gruppo
25 saturo o insaturo di 1 fino a 20 atomi di carbonio, comprendente un gruppo alifatico lineare, un gruppo alifatico ramificato, un gruppo aliciclico o un gruppo aromatico. In altri termini, R' può essere, ad esempio, un gruppo di alchilene lineare o ramificato di 1 fino a 10 atomi di carbonio, un gruppo di alchilene ciclico di 4 fino a 10 atomi di
30 carbonio oppure un gruppo di arilene, un gruppo di alcarilene o un

gruppo di ararilene di 6 fino a 20 atomi di carbonio. Esempi specifici, non limitativi, di gruppi di idrocarburi adatti sono metilene, etilene, n-propilene, isopropilene, n-butilene, isobutilene, n-amilene, n-decilene, 2-etilesilene, o-fenilene, m-fenilene, p-fenilene, etil-p-fenilene, 2,5-
5 naftilene, p,p'-bifenilene, ciclopentilene, cicloeptilene, xililene, 1,4-dimetilene-fenilene e simili. Anche se i radicali sopra menzionati hanno due siti di sostituzione disponibili, almeno uno per un gruppo carbossilico e uno per un gruppo OH, SH, NH₂ o NHR, è contemplato che idrogeni addizionali sull'idrocarburo potrebbero essere sostituiti con
10 ulteriori gruppi carbossilici e/o gruppi OH, SH, NH₂ o NHR.

Gli acidi carbossilici utili nella prassi della presente invenzione hanno generalmente pesi molecolari inferiore a circa 250.

Gli acidi carbossilici indicati qui di seguito sono illustrativi di composti adatti per la realizzazione della presente invenzione: acido citrico, acido
15 dimetilolpropionico, acido bis-(idrossimetil)propionico, acido bisidrossi propionico, acido salicilico, acido m-idrossibenzoico, acido p-idrossi benzoico, acido diidrossibenzoico, acido glicolico, acido β -idrossibutirrico, acido cresotico, acido 3-idrossi-2-naftoico, acido lattico, acido tartarico, acido malico, acido resorcilico, acido idroferulico,
20 glicina, alanina, acido mercaptoacetico e simili.

Preferibilmente X è OH, n è 1, R' è un idrocarburo alifatico lineare o ramificato avente da 1 a 5 atomi di carbonio e m è 1, 2 o 3. Sono preferiti gli acidi policarbossilici. Il gruppo idrossilico è preferibilmente in posizione α o β rispetto al gruppo carbossilico.

25 Acidi carbossilici particolarmente preferiti sono acido lattico, acido glicolico, acido malico e acido citrico.

Viene usato almeno uno di detti acidi carbossilici; possono anche essere usate miscele di due o più di questi acidi.

L'acido carbossilico funzionalizzato è generalmente usato in una
30 quantità compresa fra 0,05 e 5% in peso sulla base della composizione

che reagisce all'isocianato, preferibilmente fra circa 0,1% e 2%.

Qualsiasi composto che catalizza la reazione di trimerizzazione dell'isocianato può essere usato come catalizzatore di trimerizzazione, ad es. ammine terziarie, triazine e più preferibilmente catalizzatori di
5 trimerizzazione di sale di metallo.

Esempi di catalizzatori di trimerizzazione di sale di metallo adatti sono sali di metalli alcalini di acidi carbossilici organici. Metalli alcalini preferiti sono potassio e sodio. Gli acidi carbossilici preferiti sono acido acetico e acido 2-etilesanoico.

10 Catalizzatori di trimerizzazione di sale di metallo preferiti sono acetato di potassio (disponibile in commercio come Polycat 46 della Air Products e Catalyst LB della Huntsman Polyurethanes) e, più preferibilmente, 2-etilesato di potassio (disponibile in commercio come Dabco K15 della Air Products).

15 Nel procedimento della presente invenzione possono essere usati due o più catalizzatori di trimerizzazione di sale di metallo differenti.

Il catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo è generalmente usato in una quantità compresa fra 0,5 e 5% in peso sulla base della composizione che reagisce all'isocianato, preferibilmente fra circa 1 e
20 3%.

In generale viene usato un rapporto pressoché stechiometrico di acido/sale di metallo.

Oltre a questo catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo possono essere usati altri tipi di catalizzatori di trimerizzazione e
25 catalizzatori di uretano. Esempi di questi ulteriori catalizzatori comprendono dimetilcicloesilammina, trietilammina, pentametilenedietilenetriammina, tris(dimetilammino-propil) idrotriazina (disponibile in commercio come Jeffcat TR 90 della Huntsman Performance Chemicals), dimetilbenzilammina (disponibile in
30 commercio come Jeffcat BDMA della Huntsman Performance

Chemicals). Queste sostanze sono usate in quantità comprese fra 0,5 e 8% in peso sulla base della composizione che reagisce all'isocianato. In generale, la quantità totale di catalizzatore di trimerizzazione è compresa fra 0,4 e 4,5% e la quantità totale di catalizzatore di uretano è
5 compresa fra 0,1 e 3,5% in peso sulla base della composizione che reagisce all'isocianato.

La reazione è tipicamente effettuata ad un indice di isocianato compreso fra 150 e 450%.

Il termine indice di isocianato usato in questo contesto indica il
10 rapporto molare di gruppi NCO su atomi di idrogeno reattivi presenti nella formulazione della schiuma, eccetto quelli derivati da eventuale acqua presente, espresso in percentuale.

In termini di "isocianato in eccesso", che è la percentuale in peso di isocianato nella formulazione totale che non è usato per la reazione
15 OH/NCO, questo significa fra 10 e 60%.

La schiuma rigida di poliisocianurato uretano-modificato prodotta secondo il procedimento della presente invenzione è generalmente a celle chiuse, cioè il contenuto di celle aperte è inferiore al 20%.

Composti adatti reattivi a isocianato da utilizzare nel procedimento
20 della presente invenzione comprendono qualsiasi composto fra quelli noti nella tecnica per la preparazione di schiume rigide di poliisocianurato di poliuretano o uretano-modificato. Di particolare importanza per la preparazione di schiume rigide sono polioli e miscele di polioli aventi numeri idrossilici medi da 300 a 1000, in particolare da
25 300 a 700 mg di KOH/g e funzionalità idrossiliche comprese fra 2 e 8, in particolare fra 3 e 8. Polioli adatti sono stati dettagliatamente descritti nella tecnica nota e comprendono prodotti di reazione di ossidi di alchilene, ad esempio ossido di etilene e/o ossido di propilene, con iniziatori contenenti da 2 a 8 atomi di idrogeno attivi per molecola.
30 Iniziatori adatti comprendono: polioli, ad esempio glicerina,

trimetilolpropano, trietanolammina, pentaeritritolo, sorbitolo e saccarosio; poliammine, ad esempio diammina di etilene, diammina di tolilene (TDA), diamminodifenilmetano (DADPM) e poliammine di polimetilene polifenilene; e amminoalcol, ad esempio etanolammina e dietanolammina; e miscele di tali iniziatori. Altri polioli polimerici adatti comprendono poliesteri ottenuti dalla condensazione di porzioni adatte di glicoli e polioli di funzionalità più elevata con acidi dicarbossilici o policarbossilici, scarti di DMT o digestione di PET da parte di glicoli. Altri polioli polimerici ancora adatti comprendono politioeteri a terminazione idrossilica, poliammidi, poliesterammidi, policarbonati, poliacetali, poliolefine e polisilossani.

Poliisocianati organici adatti per l'utilizzo nel procedimento della presente invenzione comprendono tutti quelli noti nella tecnica per la preparazione di schiume rigide di poliisocianurato di poliuretano o uretano-modificato, e in particolare i poliisocianati aromatici come diisocianato di difenilmetano sotto forma dei suoi 2,4'-, 2,2'- e 4,4'-isomeri e miscele di questi, le miscele di diisocianati di difenilmetano (MDI) e oligomeri di questi noti nella tecnica come MDI "grezzi" o polimerici (poliisocianati di polimetilene polifenilene) aventi una funzionalità di isocianato superiore a 2, diisocianato di toluene sotto forma dei suoi 2,4- e 2,6-isomeri e miscele di questi, 1,5-naftalene diisocianato e 1,4-diisocianatobenzene. Altri poliisocianati organici che possono essere menzionati comprendono i diisocianati alifatici come il diisocianato di isoforone, 1,6-diisocianatoesano e 4,4'-diisocianatodieciclosilmetano.

Le quantità delle composizioni di poliisocianato e delle composizioni polifunzionali reattive a isocianato da far reagire dipenderanno dalla natura della schiuma rigida di poliisocianurato di poliuretano o uretano-modificato da produrre e saranno prontamente determinate dagli esperti nel settore.

Uno qualsiasi degli agenti schiumogeni fisici noti per la produzione di una schiuma rigida di poliisocianurato di poliuretano o uretano-modificato può essere usato nel procedimento della presente invenzione. Esempi di questi agenti comprendono eteri dialchilici, eteri di cicloalchilene e chetoni, eteri fluorurati, clorofluorocarburi, idrocarburi perfluorurati, idroclorofluorocarburi, idrofluorocarburi e in particolare idrocarburi.

Esempi di idroclorofluorocarburi adatti comprendono 1-cloro-1,2-difluoroetano, 1-cloro-2,2-difluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano e monoclorodifluorometano.

Esempi di idrofluorocarburi adatti comprendono 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC 134a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano, trifluorometano, eptafluoropropano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,1,1,3-tetrafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC 245fa), 1,1,3,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butano (HFC 365mfc), 1,1,1,4,4,4-esfluoro-n-butano, 1,1,1,2,3,3,3-eptafluoropropano (HFC 227ea) e miscele di qualsiasi delle sostanze citate.

Agenti schiumogeni di idrocarburi adatti comprendono idrocarburi ciclici o alifatici a basso peso molecolare, lineari o ramificati come alcani, alcheni e cicloalcani, preferibilmente aventi da 4 a 8 atomi di carbonio. Esempi specifici comprendono n-butano, iso-butano, 2,3-dimetilbutano, ciclobutano, n-pentano, iso-pentano, miscele di pentano di grado tecnico, ciclopentano, metilciclopentano, neopentano, n-esano, iso-esano, n-eptano, iso-eptano, cicloesano, metilcicloesano, 1-pentene, 2-metilbutene, 3-metilbutene, 1-esene e qualsiasi miscela delle sostanze citate. Idrocarburi preferiti sono n-butano, iso-butano, ciclopentano, n-pentano e isopentano e qualsiasi miscela di questi, in particolare miscele di n-pentano e isopentano (rapporto in peso preferito 3:8), miscele di ciclopentano e isobutano (rapporto in peso

preferito 8:3), miscele di ciclopentano e n-butano e miscele di ciclopentano e iso-pentano o n-pentano (rapporto in peso preferito fra 6:4 e 8:2).

5 Generalmente acqua o altri composti che generano diossido di carbonio vengono usati unitamente agli agenti schiumogeni fisici. Quando viene usata acqua come agente chimico co-schiumogeno, le quantità tipiche sono comprese nel campo da 0,2 a 5%, preferibilmente da 0,5 a 3% in peso sulla base del composto che reagisce all'isocianato.

10 Acqua può anche essere usata come unico agente schiumogeno, senza aggiunta di altro agente schiumogeno fisico.

La quantità totale di agente schiumogeno da usare in un sistema di reazione per produrre materiali polimerici cellulari sarà prontamente determinata dagli esperti nel campo, ma sarà tipicamente compresa fra
15 2 e 25% in peso sulla base del sistema di reazione totale.

Agenti schiumogeni preferiti sono acqua e/o idrocarburi e/o idrofluorocarburi.

In aggiunta al poliisocianato e ai composti polifunzionali che reagiscono all'isocianato e agli agenti schiumogeni, la miscela di
20 reazione per la formazione di schiuma conterrà comunemente una o più altre sostanze ausiliarie o additivi convenzionali di formulazioni per la produzione di schiume rigide di poliisocianurato di poliuretano e uretano-modificato. Questi additivi opzionali comprendono agenti reticolanti, ad esempio poliolli a basso peso molecolare come
25 trietanolammina, tensioattivi, ritardanti di fiamma, ad esempio fosfati alchilici alogenati come tricloropropilfosfato e materiali di riempimento come nerofumo.

In particolare nella presente invenzione additivi possono essere usati per migliorare ulteriormente l'adesione della schiuma a materiali
30 affacciati. Questi comprendono trietilfosfato, mono- e polietilenglicolo e

carbonato di propilene, da soli o in miscela.

5 Nella realizzazione del procedimento per produrre schiume rigide secondo l'invenzione, le tecniche note "one-shot", del prepolimero o del semi-prepolimero possono essere usate unitamente ai metodi di miscelazione convenzionali.

10 In molte applicazioni è opportuno fornire i componenti per la produzione di poliuretano in formulazioni pre-miscelate sulla base di ognuno dei componenti primari di poliisocianato e di reazione all'isocianato. In particolare molti sistemi di reazione impiegano una composizione che reagisce al poliisocianato contenente i principali additivi come l'agente schiumogeno, il catalizzatore e il tensioattivo in aggiunta al componente, o componenti, reattivi a poliisocianato.

15 Pertanto, la presente invenzione fornisce anche una composizione polifunzionale che reagisce all'isocianato, che contiene i componenti che reagiscono all'isocianato, il catalizzatore di trimerizzazione, l'acido carbossilico funzionalizzato, opzionalmente in combinazione con l'agente schiumogeno, ulteriori catalizzatori e tensioattivi.

I vari aspetti di questa invenzione sono illustrati, ma non limitati, dai seguenti esempi.

20 In questi esempi sono usati i seguenti ingredienti:
poliolo 1: un poliolo di poliestere aromatico disponibile da Stepan sotto il marchio Stepanpol PS 2352
poliolo 2: un poliolo di polietere iniziato da saccarosio di valore OH di 155 mg di KOH/g
25 poliolo 3: un poliolo di polietere iniziato da ammina aromatica di valore OH di 310 mg di KOH/g
TEP: trietilfosfato
PEG 300: polietilenglicolo di MW 300
DC 5357: tensioattivo di silicone disponibile da Air Products
30 Niax A1: catalizzatore di ammina disponibile da Air Products

SFB: catalizzatore di ammina disponibile da Bayer

Dabco K15: catalizzatore di trimerizzazione di 2-etilesanoato di potassio disponibile da Air Products

Isocianato: MDI polimerico

5 Esempio 1

Pannelli di schiuma rigida di poliisocianurato di spessore variabile (indicato fra parentesi) sono stati preparati ad un indice di isocianato di 200% dagli ingredienti elencati nella tabella 1 sotto riportata.

10 Il profilo della reazione è stato seguito in termini di tempo di crema ("cream time") (CT) che è il tempo impiegato dalla schiuma per iniziare ad espandersi, tempo di riempimento della tazza ("full cup time") (FC) che è il tempo richiesto dalla schiuma che si espande per raggiungere il bordo superiore della tazza, "string time" (ST), che è il tempo impiegato per tirare i primi filamenti dalla schiuma e fine del tempo di espansione
15 (ER), che è il tempo necessario affinché la schiuma non si espanda più nella direzione di sollevamento.

Il contenuto di celle chiuse (CCC) della schiuma ottenuta è stato misurato secondo lo standard ASTM D2856 e la densità di anima secondo lo standard DIN 5320.

20 La reazione alla fiamma è stata misurata con il test di diffusione della fiamma B2 secondo lo standard DIN 4102. Questo è un indicatore della conversione di PIR: basse conversioni di PIR si traducono in scarsa prestazione ignifuga.

Tabella 1

| Schiuma n. | | 1 (4 cm) | 2 (10 cm) | 3 (20 cm) | 4 (10 cm) | 5 (20 cm) |
|---------------|-------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Poliolo 1 | pp | 7,24 | 7,02 | 6,66 | 7,53 | 7,15 |
| Poliolo 2 | pp | 4,46 | 4,32 | 4,1 | 4,63 | 4,4 |
| Poliolo 3 | pp | 10,03 | 9,72 | 9,22 | 10,42 | 9,91 |
| TEP | pp | 4,9 | 4,97 | 5,12 | 5,1 | 5,28 |
| PEG 300 | pp | 4,68 | 4,54 | 4,3 | 4,86 | 4,62 |
| DC 5357 | pp | 1,11 | 1,19 | 1,23 | 1,27 | 1,32 |
| NiAx A1 | pp | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| SFB | pp | 0,45 | 0,43 | 0,41 | 0,46 | 0,44 |
| Dabco K15 | pp | 0,67 | 0,39 | 0,15 | 0,67 | 0,68 |
| Acqua | pp | 0,94 | 1,02 | 1,13 | 0,81 | 0,88 |
| Acido lattico | pp | | | | 0,22 | 0,37 |
| Isocianato | | 65,5 | 66,38 | 67,65 | 64 | 64,9 |
| | | | | | | |
| CT | sec | 9 | 12 | 15 | 12 | 16 |
| FC | sec | 27 | 37 | 52 | 41 | 56 |
| ST | sec | 33 | 49 | 73 | 48 | 75 |
| ER | sec | 55-60 | 80 | | 85 | |
| | | | | | | |
| CCC | % | 86 | 88 | 87 | 88 | 86 |
| Densità | Kg/m ³ | 41,6 | 39,8 | 40,4 | 42,1 | 37 |
| | | | | | | |
| B2 | cm | 13 | 14 | 18 | 13 | 12 |

5 I risultati riportati nella Tabella 1 indicano che la riduzione della velocità del sistema abbassando il livello di K15 risulta nociva per la conversione di PIR. Tuttavia, l'uso di acido lattico in combinazione con K15 come nelle schiume n. 4 e n. 5 fa registrare una migliorata

conversione di PIR.

- 5 Usando questo approccio, è possibile ottenere lo stesso grado di conversione di PIR per sistemi più lenti (50 secondi di "string time" per spessore di 10 cm; 70 sec di "string time" per spessore di 20 cm) ottenuto con sistemi rapidi (30 sec. di "string time" per spessore di 4 cm).

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di una schiuma rigida di poliisocianurato uretano-modificato comprendente la fase di reazione di un poliisocianato organico con un componente
5 polifunzionale che reagisce all'isocianato in presenza di un agente schiumogeno e di un catalizzatore di trimerizzazione, caratterizzato dal fatto che il procedimento è effettuato in presenza di un acido carbossilico funzionalizzato.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto acido
10 carbossilico funzionalizzato è un acido carbossilico organico contenente almeno un gruppo funzionale OH, SH, NH₂ o NHR, in cui R è un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui detto acido
15 carbossilico funzionalizzato corrisponde alla formula generale $X_n - R' (COOH)_m$ in cui X è OH, SH, NH₂ o NHR, R' è un gruppo di idrocarburo almeno bivalente, tipicamente un gruppo di idrocarburo alifatico lineare o ramificato almeno bivalente e/o un gruppo di idrocarburo aliciclico o aromatico almeno bivalente, n è un numero
20 intero avente un valore di almeno 1 e permette la sostituzione mono e polifunzionale sul gruppo di idrocarburo, m è un numero intero avente un valore di almeno 1 e permette la sostituzione mono e policarbossilica sul gruppo di idrocarburo.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui detto acido
25 carbossilico funzionalizzato è acido lattico.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
precedenti, in cui l'acido carbossilico funzionalizzato è usato in una
quantità compresa fra 0,05 e 5% in peso sulla base della
composizione che reagisce all'isocianato.
6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
30 precedenti, in cui il catalizzatore di trimerizzazione è un

catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo è un sale di metallo alcalino di un acido carbossilico organico.
- 5 8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui il catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo è acetato di potassio o 2-etilesanoato di potassio.
9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6 a 8, in cui il catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo è usato in
10 una quantità compresa fra 0,5 e 5% in peso sulla base della composizione che reagisce all'isocianato.
10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione viene effettuata a un indice di isocianato compreso fra 150 e 450%.
- 15 11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'agente schiumogeno è acqua e/o un idrocarburo e/o un idrofluorcarburo.
12. Schiuma rigida di poliisocianurato uretano-modificato ottenibile con
20 il procedimento come definito in una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.
13. Composizione polifunzionale che reagisce all'isocianato contenente un catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo e un acido carbossilico funzionalizzato.

"Procedimento per la preparazione di schiume rigide di poliisocianurato
uretano-modificato"

RIASSUNTO

- 5 Procedimento per la preparazione di schiume rigide di poliisocianurato uretano-modificato da poliisocianati e componenti polifunzionali che reagiscono all'isocianato in presenza di un agente schiumogeno, un catalizzatore di trimerizzazione di sale di metallo e un acido carbossilico funzionalizzato.

Process for making rigid urethane-modified polyisocyanurate foams

DESCRIPTION

This invention relates to processes for the preparation of rigid urethane-modified polyisocyanurate foams, to foams prepared thereby and to compositions useful in said processes.

Rigid urethane-modified polyisocyanurate (PIR) foams are in general prepared by reacting a stoichiometric excess of polyisocyanate with isocyanate-reactive compounds (usually a polyol) in the presence of a blowing agent, surfactants and catalysts. One use of such foams is as a thermal insulation medium as, for example, in buildings.

Urethane-modified polyisocyanurate foams exhibit better fire retardancy than polyurethane foams in general, due to the presence of the isocyanurate groups.

Higher index PIR foams are increasingly desirable in construction applications due to more stringent fire regulations and the need for low smoke systems.

However it has shown very difficult to achieve good PIR conversion at slow foam speed as is the case in thick (20 cm) lamination panels and in discontinuous panels.

Another disadvantage of PIR foams in general is their poor adhesion to facer materials in building panels.

It is an object of the present invention to provide PIR systems that still give good PIR conversion at slow speeds (string time \pm 90 seconds).

The present invention involves a method for making rigid urethane-modified polyisocyanurate foams from polyisocyanates and polyfunctional isocyanate-reactive components in the presence of blowing agents and in the presence of a trimerisation catalyst and a functionalised carboxylic acid.

A good PIR conversion can be achieved in lamination systems over a range of panel thicknesses, using the same polyol masterbatch. The slow reaction speed required for high thickness panels is achieved by employing a functionalised carboxylic acid together with a trimerisation catalyst.

Good PIR conversion leads to good fire properties. At the same time compressive strength and dimensional stability of the foam is maintained.

Functionalised carboxylic acids are organic carboxylic acids containing at least one OH, SH, NH₂ or NHR functional group, wherein R is an alkyl, cycloalkyl or aryl group.

Functionalised carboxylic acids suitable for use in the present invention have the general formula $X_n - R' - (COOH)_m$ wherein X is OH, SH, NH₂ or NHR, R' is an at least divalent hydrocarbon moiety, typically an at least divalent linear or branched aliphatic hydrocarbon moiety and/or an at least divalent alicyclic or aromatic hydrocarbon moiety, n is an integer having a value of at least 1 and allows for mono and polyfunctional substitution on the hydrocarbon moiety, m is an integer having a value of at least 1 and allows for mono and polycarboxyl substitution on the hydrocarbon moiety.

The "at least divalent hydrocarbon moiety" can be a saturated or unsaturated moiety of 1 to 20 carbon atoms, including a linear aliphatic moiety, a branched aliphatic moiety, an alicyclic moiety or an aromatic moiety. Stated otherwise, R' can, for example, be a linear or branched alkylene group of 1 to 10 carbon atoms, a cyclic alkylene group of 4 to 10 carbon atoms, or an arylene, an alkarylene or an ararylene group of 6 to 20 carbon atoms. Specific non-limiting examples of suitable hydrocarbon moieties are methylene, ethylene, n-propylene, isopropylene, n-butylene, isobutylene, n-amylene, n-decylene, 2-ethylhexylene, o-, m-, p-phenylene, ethyl-p-phenylene, 2,5-naphthylene, p,p'-biphenylene, cyclopentylene, cycloheptylene, xylylene, 1,4-dimethylenephenylene and the like. While above-noted radicals have two available substitution sites, at least one for a carboxyl group and one for a OH, SH, NH₂ or NHR group, it is contemplated that additional hydrogens on the hydrocarbon could be replaced with further carboxyl and/or OH, SH, NH₂ or NHR groups.

The carboxylic acids useful in the practice of the present invention generally have molecular weights below about 250.

The following carboxylic acids are illustrative of compounds suitable for practicing the present invention: citric acid, dimethylolpropionic acid, bis-(hydroxymethyl)propionic acid, bishydroxypropionic acid, salicylic acid, m-hydroxy benzoic acid, p-hydroxy benzoic acid, dihydroxybenzoic acid, glycolic acid, β -hydroxybutyric acid, cresotic acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid, lactic acid, tartaric acid, malic acid, resorcylic acid, hydroferulic acid, glycine, alanine, mercaptoacetic acid and the like.

Preferably X is OH, n is 1, R' is a linear or branched aliphatic hydrocarbon having 1 to 5 carbon atoms and m is 1, 2 or 3. Polycarboxylic acids are preferred. The hydroxyl group is preferably in α or β position with respect to the carboxyl group.

Most preferred carboxylic acids are lactic acid, glycolic acid, malic acid and citric acid.

At least one of said carboxylic acids is used; mixtures of two or more of these acids can be used as well.

The functionalised carboxylic acid is generally used in an amount ranging from 0.05 to 5 % by weight based on the isocyanate-reactive composition, preferably about 0.1 % to 2 %.

Any compound that catalyses the isocyanate trimerisation reaction can be used as trimerisation catalyst such as tertiary amines, triazines and most preferably metal salt trimerisation catalysts.

Examples of suitable metal salt trimerisation catalysts are alkali metal salts of organic carboxylic acids. Preferred alkali metals are potassium and sodium. And preferred carboxylic acids are acetic acid and 2-ethylhexanoic acid.

Preferred metal salt trimerisation catalysts are potassium acetate (commercially available as Polycat 46 from Air Products and Catalyst LB from Huntsman Polyurethanes) and, most preferably, potassium 2-ethylhexoate (commercially available as Dabco K15 from Air Products).

Two or more different metal salt trimerisation catalysts can be used in the process of the present invention.

The metal salt trimerisation catalyst is generally used in an amount ranging from 0.5 to 5 % by weight based on the isocyanate-reactive composition, preferably about 1 to 3 %.

In general an almost stoichiometric ratio of acid/metal salt is used.

In addition to this metal salt trimerisation catalyst other types of trimerisation catalysts and urethane catalysts can be used. Examples of these additional catalysts include dimethylcyclohexylamine, triethylamine, pentamethylenediethylenetriamine, tris (dimethylamino-propyl) hydrotriazine (commercially available as Jeffcat TR 90 from Huntsman Performance Chemicals), dimethylbenzylamine (commercially available as Jeffcat BDMA from Huntsman Performance Chemicals). They are used in amounts ranging from 0.5 to 8 % by weight based on the isocyanate-reactive composition. In general the total amount of trimerisation catalyst is between 0.4 and 4.5 % and the total amount of urethane catalyst ranges from 0.1 to 3.5 % by weight based on the isocyanate-reactive composition.

The reaction is typically carried out an isocyanate index of 150 to 450 %.

The term isocyanate index as used herein is meant to be the molar ratio of NCO-groups over reactive hydrogen atoms present in the foam formulation, except for those derived from any water present, given as a percentage.

In terms of "excess isocyanate", which is the weight percentage of isocyanate in the total formulation which is not used for the OH/NCO reaction, this means between 10 and 60 %.

The rigid urethane-modified polyisocyanurate foam produced according to the process of the present invention generally is closed-celled, i.e. the open cell content is less than 20 %.

Suitable isocyanate-reactive compounds to be used in the process of the present invention include any of those known in the art for the preparation of rigid polyurethane or urethane-modified polyisocyanurate foams. Of particular importance for the preparation of rigid foams are polyols and polyol mixtures having average hydroxyl numbers of from 300 to 1000, especially from 300 to 700 mg KOH/g, and hydroxyl functionalities of from 2 to 8, especially from 3 to 8. Suitable polyols have been fully described in the prior art and include reaction products of alkylene oxides, for example ethylene oxide and/or propylene oxide, with initiators containing from 2 to 8 active hydrogen atoms per molecule. Suitable initiators include: polyols, for example glycerol, trimethylolpropane, triethanolamine, pentaerythritol, sorbitol and sucrose; polyamines, for example ethylene diamine, tolylene diamine (TDA), diaminodiphenylmethane (DADPM) and polymethylene polyphenylene polyamines; and

aminoalcohols, for example ethanolamine and diethanolamine; and mixtures of such initiators. Other suitable polymeric polyols include polyesters obtained by the condensation of appropriate proportions of glycols and higher functionality polyols with dicarboxylic or polycarboxylic acids, DMT-scrap or digestion of PET by glycols. Still further suitable polymeric polyols include hydroxyl-terminated polythioethers, polyamides, polyesteramides, polycarbonates, polyacetals, polyolefins and polysiloxanes.

Suitable organic polyisocyanates for use in the process of the present invention include any of those known in the art for the preparation of rigid polyurethane or urethane-modified polyisocyanurate foams, and in particular the aromatic polyisocyanates such as diphenylmethane diisocyanate in the form of its 2,4'-, 2,2'- and 4,4'-isomers and mixtures thereof, the mixtures of diphenylmethane diisocyanates (MDI) and oligomers thereof known in the art as "crude" or polymeric MDI (polymethylene polyphenylene polyisocyanates) having an isocyanate functionality of greater than 2, toluene diisocyanate in the form of its 2,4- and 2,6-isomers and mixtures thereof, 1,5-naphthalene diisocyanate and 1,4-diisocyanatobenzene. Other organic polyisocyanates, which may be mentioned, include the aliphatic diisocyanates such as isophorone diisocyanate, 1,6-diisocyanatohexane and 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane.

The quantities of the polyisocyanate compositions and the polyfunctional isocyanate-reactive compositions to be reacted will depend upon the nature of the rigid polyurethane or urethane-modified polyisocyanurate foam to be produced and will be readily determined by those skilled in the art.

Any of the physical blowing agents known for the production of rigid polyurethane or urethane-modified polyisocyanurate foam can be used in the process of the present invention. Examples of these include dialkyl ethers, cycloalkylene ethers and ketones, fluorinated ethers, chlorofluorocarbons, perfluorinated hydrocarbons, hydrochlorofluorocarbons, hydrofluorocarbons, and in particular hydrocarbons.

Examples of suitable hydrochlorofluorocarbons include 1-chloro-1,2-difluoroethane, 1-chloro-2,2-difluoroethane, 1-chloro-1,1-difluoroethane, 1,1-dichloro-1-fluoroethane and monochlorodifluoromethane.

Examples of suitable hydrofluorocarbons include 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC 134a), 1,1,2,2-tetrafluoroethane, trifluoromethane, heptafluoropropane, 1,1,1-trifluoroethane, 1,1,2-trifluoroethane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,3-tetrafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC 245fa), 1,1,3,3,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butane (HFC 365mfc), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-n-butane, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC 227ea) and mixtures of any of the above.

Suitable hydrocarbon blowing agents include lower aliphatic or cyclic, linear or branched hydrocarbons such as alkanes, alkenes and cycloalkanes, preferably having from 4 to 8 carbon atoms. Specific examples include n-butane, iso-butane, 2,3-dimethylbutane, cyclobutane, n-pentane, iso-pentane, technical grade pentane mixtures, cyclopentane, methylcyclopentane, neopentane, n-hexane, iso-hexane, n-heptane, iso-heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, 1-pentene, 2-methylbutene, 3-methylbutene, 1-hexene and any mixture of the above. Preferred hydrocarbons are n-butane, iso-butane, cyclopentane, n-pentane and isopentane and any mixture thereof, in particular mixtures of n-pentane and isopentane (preferred weight ratio 3:8), mixtures of cyclopentane and isobutane (preferred weight ratio 8:3), mixtures of cyclopentane and n-butane and mixtures of cyclopentane and iso- or n-pentane (preferred weight ratio between 6:4 and 8:2).

Generally water or other carbon dioxide-evolving compounds are used together with the physical blowing agents. Where water is used as chemical co-blowing agent typical amounts are in the range from 0.2 to 5 %, preferably from 0.5 to 3 % by weight based on the isocyanate-reactive compound.

Water can also be used as the sole blowing agent with no additional physical blowing agent being present.

The total quantity of blowing agent to be used in a reaction system for producing cellular polymeric materials will be readily determined by those skilled in the art, but will typically be from 2 to 25 % by weight based on the total reaction system.

Preferred blowing agents are water and/or hydrocarbons and/or hydrofluorocarbons.

In addition to the polyisocyanate and polyfunctional isocyanate-reactive compositions and the blowing agents, the foam-forming reaction mixture will commonly contain one or more other auxiliaries or additives conventional to formulations for the production of rigid polyurethane and urethane-modified polyisocyanurate foams. Such optional additives include crosslinking agents, for examples low molecular weight polyols such as triethanolamine, surfactants, fire retardants, for example halogenated alkyl phosphates such as tris chloropropyl phosphate, and fillers such as carbon black.

In particular in the present invention additives can be used to further improve the adhesion of the foam to the facer material. These include triethylphosphate, mono- and polyethyleneglycol and propylene carbonate, either alone or mixtures thereof.

In operating the process for making rigid foams according to the invention, the known one-shot, prepolymer or semi-prepolymer techniques may be used together with conventional mixing methods.

It is convenient in many applications to provide the components for polyurethane production in pre-blended formulations based on each of the primary polyisocyanate and isocyanate-reactive components. In particular, many reaction systems employ a polyisocyanate-reactive composition which contains the major additives such as the blowing agent, the catalyst and the surfactant in addition to the polyisocyanate-reactive component or components.

Therefore the present invention also provides a polyfunctional isocyanate-reactive composition which contains the isocyanate-reactive components, the trimerisation catalyst, the functionalised carboxylic acid, optionally in combination with the blowing agent, further catalysts and surfactants.

The various aspects of this invention are illustrated, but not limited by the following examples.

In these examples the following ingredients are used:

Polyol 1: an aromatic polyester polyol available from Stepan under the name Stepanpol PS 2352

Polyol 2: a sucrose initiated polyether polyol of OH value 155 mg KOH/g

Polyol 3: an aromatic amine initiated polyether polyol of OH value 310 mg KOH/g

TEP: triethylphosphate

PEG 300: polyethyleneglycol of MW 300

DC 5357: silicone surfactant available from Air Products

Niax A1: amine catalyst available from Air Products

SFB: amine catalyst available from Bayer

Dabco K15: potassium 2-ethylhexanoate trimerisation catalyst available from Air Products

Isocyanate: polymeric MDI

Example 1

Rigid polyisocyanurate foams panels of varying thickness (indicated between brackets) were prepared at an isocyanate index of 200 % from the ingredients listed in table 1 below.

The reaction profile was followed in terms of cream time (CT) which is the time it takes for the foam to start expanding, full cup time (FC) which is the time it takes the rising foam to reach the top-rim of the cup, string time (ST) which is the time it takes to pull the first strings from the foam and end of rise time (ER) which is the time it takes for the foam not to grow anymore in rise-direction.

Closed cell content (CCC) of the obtained foam was measured according to standard ASTM D2856 and core density according to standard DIN 5320.

The reaction to fire was measured by the B2 flame spread test according to standard DIN 4102. This is an indicator for the PIR conversion: low PIR conversions result in poor fire performance.

Table 1

| Foam No. | | 1 (4 cm) | 2 (10 cm) | 3 (20 cm) | 4 (10 cm) | 5 (20 cm) |
|-------------|-------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Polyol 1 | pbw | 7.24 | 7.02 | 6.66 | 7.53 | 7.15 |
| Polyol 2 | pbw | 4.46 | 4.32 | 4.1 | 4.63 | 4.4 |
| Polyol 3 | pbw | 10.03 | 9.72 | 9.22 | 10.42 | 9.91 |
| TEP | pbw | 4.9 | 4.97 | 5.12 | 5.1 | 5.28 |
| PEG 300 | pbw | 4.68 | 4.54 | 4.3 | 4.86 | 4.62 |
| DC 5357 | pbw | 1.11 | 1.19 | 1.23 | 1.27 | 1.32 |
| Niax A1 | pbw | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| SFB | pbw | 0.45 | 0.43 | 0.41 | 0.46 | 0.44 |
| Dabco K15 | pbw | 0.67 | 0.39 | 0.15 | 0.67 | 0.68 |
| Water | pbw | 0.94 | 1.02 | 1.13 | 0.81 | 0.88 |
| Lactic acid | pbw | | | | 0.22 | 0.37 |
| Isocyanate | pbw | 65.5 | 66.38 | 67.65 | 64 | 64.9 |
| | | | | | | |
| CT | sec | 9 | 12 | 15 | 12 | 16 |
| FC | sec | 27 | 37 | 52 | 41 | 56 |
| ST | sec | 33 | 49 | 73 | 48 | 75 |
| ER | sec | 55-60 | 80 | | 85 | |
| | | | | | | |
| CCC | % | 86 | 88 | 87 | 88 | 86 |
| Density | kg/m ³ | 41.6 | 39.8 | 40.4 | 42.1 | 37 |
| | | | | | | |
| B2 | cm | 13 | 14 | 18 | 13 | 12 |

The results given in table 1 indicate that reducing the speed of the system by decreasing the K15 level is detrimental to PIR conversion. However the use of lactic acid in combination with K15 as in foams nos 4 and 5 give enhanced PIR conversion.

Using this approach it is possible to achieve the same degree of PIR conversion for slower systems (50 sec string time for 10 cm thickness; 70 sec string time for 20 cm thickness) as it is for fast systems (30 sec string for 4 cm thickness).

CLAIMS

1. Process for preparing rigid urethane-modified polyisocyanurate foam comprising the step of reacting an organic polyisocyanate with a polyfunctional isocyanate-reactive component in the presence of a blowing agent and a trimerisation catalyst characterized in that the process is carried out in the presence of a functionalised carboxylic acid.
2. Process according to claim 1 wherein said functionalised carboxylic acid is an organic carboxylic acid containing at least one OH, SH, NH₂ or NHR functional group, wherein R is an alkyl, cycloalkyl or aryl group.
3. Process according to claim 2 wherein said functionalised carboxylic acid corresponds to the general formula $X_n - R' - (COOH)_m$ wherein X is OH, SH, NH₂ or NHR, R' is an at least divalent hydrocarbon moiety, typically an at least divalent linear or branched aliphatic hydrocarbon moiety and/or an at least divalent alicyclic or aromatic hydrocarbon moiety, n is an integer having a value of at least 1 and allows for mono and polyfunctional substitution on the hydrocarbon moiety, m is an integer having a value of at least 1 and allows for mono and polycarboxyl substitution on the hydrocarbon moiety.
4. Process according to claim 3 wherein said functionalised carboxylic acid is lactic acid.
5. Process according to any one of the preceding claims wherein the functionalised carboxylic acid is used in an amount ranging from 0.05 to 5 % by weight based on the isocyanate-reactive composition.
6. Process according to any one of the preceding claims wherein the trimerisation catalyst is a metal salt trimerisation catalyst.
7. Process according to claim 6 wherein the metal salt trimerisation catalyst is an alkali metal salt of an organic carboxylic acid.
8. Process according to claim 7 wherein the metal salt trimerisation catalyst is potassium acetate or potassium 2-ethylhexanoate.
9. Process according to any one of claims 6 to 8 wherein the metal salt trimerisation catalyst is used in an amount ranging from 0.5 to 5 % by weight based on the isocyanate-reactive composition.
10. Process according to any one of the preceding claims wherein the reaction is carried out at an isocyanate index of 150 to 450 %.

11. Process according to any one of the preceding claims wherein the blowing agent is water and/or a hydrocarbon and/or a hydrofluorocarbon.
12. Rigid urethane-modified polyisocyanurate foam obtainable by the process as defined in any one of the preceding claims.
13. Polyfunctional isocyanate-reactive composition containing a metal salt trimerisation catalyst and a functionalised carboxylic acid.

Process for making rigid urethane-modified polyisocyanurate foams

ABSTRACT

Process for preparing rigid urethane-modified polyisocyanurate foams from polyisocyanates and polyfunctional isocyanate-reactive components in the presence of a blowing agent, a metal salt trimerisation catalyst and a functionalised carboxylic acid.